Über drei α,δ-Bisdiphenylenfulgide

und ihr

Verhalten gegen Licht und Wärme.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Rudolf Hennicke

aus **Annaberg** i. Erzgeb.

Weida i. Thür.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1906.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und Beckmann.

Leipzig, den 29. Mai 1906.

Der Procancellar.

Marx.

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Leipzig auf Anregung von

Herrn Professor Dr. Stobbe

ausgeführt und es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für seine liebenswürdige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Auch meines früheren unvergeßlichen Lehrers, des verstorbenen

Herrn Geheimrat Professor Dr. J. Wislicenus,

will ich hier in herzlicher Dankbarkeit gedenken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535720_0024

Inhalts-Angabe.

Seite

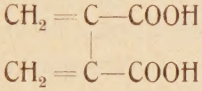
Einleitung 9
Theoretischer Teil 12
A. Die Fulgide aus den synthetisch gewonnenen Säuren . . . 13
B. Konstitution der drei Fulgide 16
C. Das Isoanhydrid 17
Experimenteller Teil 24
Kondensation von 1 Mol. Fluorenon und 1 Mol. Bernsteinsäureester 24
1. Synthese der α,δ-Bisdiphenylenfulgensäure 24
2. Filtrate und Extrakte der zuerst ausgeschiedenen Natriumsalze 25
a) Die ätherische Mutterlauge 25
b) Der wässerige Extrakt der Natriumsalze 26
3. Die drei Bisdiphenylenfulgide aus den synthetisch gewonnenen Säuren und ihre Gewinnung 28
A. Das schwarze Fulgid 29
a) Allgemeinverhalten 29
b) Verhalten gegen Natronlauge; Gewinnung der gelben und orangeroten Fulgensäuren 29
1. Die gelbe Fulgensäure $C_{30}H_{18}O_4 + H_2O$ 29
2. Die orangerote Fulgensäure $C_{30}H_{18}O_4$ 30
3. Salze dieser Säuren 31
c) Oxydation des schwarzen Fulgides 33
d) Reduktion des schwarzen Fulgides 34
Gewinnung der Bisdiphenylenbutandicarbonsäure . . 34
e) Bromierung des schwarzen Fulgides 36
Gewinnung des Dibromfulgides $C_{30}H_{16}O_3Br_2$, Fp. 272° 36
B. Das Allofulgid 37
a) Allgemeinverhalten 37
b) Verhalten des Allofulgides gegen Alkalien 38
1. Gewinnung der weißen Allofulgensäure A, Fp. 155° 38
2. Die gelbe Allofulgensäure B, Fp. 222° 39
c) Oxydation des Allofulgides 39
d) Reduktion des Allofulgides 40
e) Bromierung des Allofulgides 40
Darstellung des Dibromallofulgides, Fp. 227° . . . 40
C. Das Pseudofulgid 40
a) Allgemeinverhalten 40
b) Oxydation, Reduktion und Bromierung 41
D. Umlagerungen der drei Fulgide 42

Seite

4. Das Isoanhydrid 44
a) Darstellung und Verhalten des Isoanhydrides 44
b) Verhalten des Isoanhydrides gegen Natronlauge . . . 45
Darstellung der Isosäure $C_{30}H_{18}O_4 + 2\,H_2O$, Fp. 188° . . 45
c) Oxydation des Isoanhydrides 46
Gewinnung des Bisdiphenylenketons 46
α) Das Bisdiphenylenketon 47
α_1) Allgemeinverhalten 47
α_2) Versuche, dasselbe weiter zu oxydieren . . . 49
α_3) Reduktionen Darstellung des Bisdiphenylenpinakons 49
β) Reduktionen des Bisdiphenylenpinakons 50
γ) Verseifung des von Gräbe und Stind hergestellten Bisdiphenylenäthandiacetats 51
d) Reduktion des Isoanhydrides 52
Darstellung des Dihydroanhydrides $C_{30}H_{18}O_3$ 52
e) Verhalten des Isoanhydrides gegen Brom 53
5. Darstellung des 2-2'-Dichlordiphenyls 53
Versuch einer Kuppelung des 2-2'-Dichlordiphenyls mit Phenantrenchinon 54
Anhang 55
Darstellung der α-Diphenylen-δ, δ-diphenylfulgensäure 55

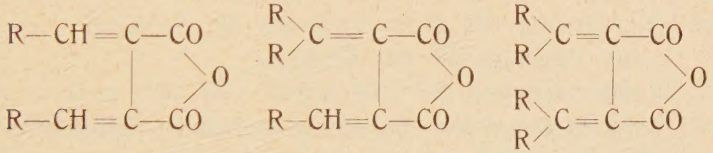
Einleitung.

Seit einer Reihe von Jahren ist Stobbe[1]) mit der Darstellung und Untersuchung von Derivaten einer noch unbekannten Butadiën-β-γ-dicarbonsäure



beschäftigt. Durch Einführung von Kohlenwasserstoffresten an Stelle der Methylenwasserstoffatome sind di-, tri- und tetrasubstituierte Säuren bezw. deren Anhydride:

I. II. III.



erhalten worden, die ihrer Farbe und des starken Glanzes ihrer Kristalle wegen Fulgide benannt worden sind.[2]) Die zugehörigen Säuren heißen Fulgensäuren.

Nach unseren stereochemischen Anschauungen über ungesättigte Verbindungen mit Äthylengruppen sind nun von diesen Fulgiden mehrere Stereoisomere theoretisch möglich und zwar für den Fall, daß die Substituenten alle ungleich, für I., II., III. je 4 Stereoisomere, für den Fall, daß alle gleich, oder daß wenigstens die an einem Methylenkohlenstoffatom vorhandenen Radikale gleich sind, für I. drei Formen, für II. zwei Formen und für III. nur eine Form.

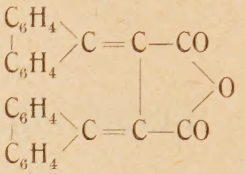
---

[1]) Stobbe, Berl. Ber. 37, 2232, 2236, 2240, 2465, 2662.

[2]) Stobbe, Berl. Berichte 38, 3673.

Von solchen Fulgiden, deren Radikale alle gleich sind, ist eins von Karl Kautzsch[1]) dargestellt worden.

Es ist ein α,δ-Bisdiphenylenfulgid der Formel entsprechend:



Die Säure bezw. das Natriumsalz ist entstanden durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Fluorenon und Bernsteinsäureester.

Aus dieser so entstehenden Bisdiphenylenfulgensäure erhielt Kautzsch ein cantharidenglänzendes schwarzes Fulgid, das bei der Belichtung in ein isomeres gelbbraunes Anhydrid (Isoanhydrid) übergeht.

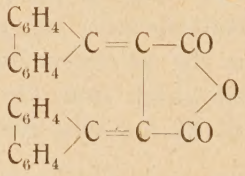
Da Kautzsch fast nur das erstgenannte Fulgid genauer untersucht hat, und da er ferner nur einen Teil der ursprünglichen Reaktionsprodukte näher charakterisiert hat, habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Stobbe

1. die Vorgänge bei der Synthese,
2. das Verhalten der Fulgensäure und aller anderen mit ihr in genetischer Beziehung stehenden Verbindungen,
3. die Isomerieverhältnisse des synthetischen schwarzen Fulgids und des Isoanhydrides

einem eingehenden Studium unterzogen.

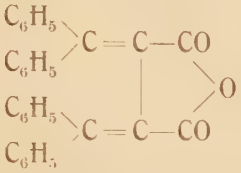
Ich berichte darüber im ersten Teile meiner Abhandlung.

Vergleicht man die Farbe des Bisdiphenylenfulgides:



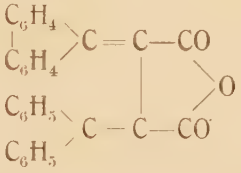
[1]) Kautzsch, Diss., Leipzig 1904.

mit derjenigen des Tetraphenylfulgides:



so kommt man zu dem Resultat, daß der Farbton des zuerst genannten Fulgids ein ganz andrer ist, als der des zweiten. Das Tetraphenylfulgid ist scharlachrot, das Bisdiphenylenfulgid ist schwarz. Hieraus folgt, daß die Verkettung zweier Phenylgruppen zu einer Diphenylengruppe eine enorme Farbvertiefung hervorruft.

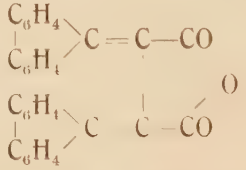
Es war deshalb interessant zu erfahren, welche Farbe ein Fulgid haben würde, das eine Phenylen- und zwei Phenylgruppen enthielte; also folgende Formel hätte:



Zu diesem Zweck habe ich ein solches Fulgid auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Stobbe hergestellt und untersucht. Die Resultate dieser Untersuchung finden sich im zweiten Teil meiner Arbeit.

Theoretischer Teil.

Die unter dem kondensierenden Einfluß von Natriumäthylat auf Fluorenon und Bernsteinsäureester hergestellte Bisdiphenylenfulgensäure ist nach Kautzsch ein einheitliches Produkt und liefert beim Anhydrisieren das schwarze Fulgid:



Ich habe nun gefunden, daß die synthetische Säure ein Gemenge mehrerer Isomerer ist, die sehr schwer voneinander zu trennen sind und die ich auch nur ein einziges Mal durch Umkristallisieren aus Äther isolierte.

Anhydrisiert man das rohe Säuregemisch, so erhält man ein Gemisch von drei Anhydriden, die ich, wie folgt, bezeichnen will:

I. Das schwarze Fulgid Fp. 209°.
II. Das rote Allo-Fulgid Fp. 243°.
III. Das gelbe Pseudo-Fulgid Fp. 286°.

Jedes für sich mit Basen behandelt, liefert nach darauffolgender Zersetzung mit Schwefelsäure die ihm entsprechende Fulgensäure.

Das schwarze Fulgid liefert die gelbe Fulgensäure, Fp. 216°, $C_{30}H_{16}O_4 + H_2O$.

Das rote Allo-Fulgid liefert die weiße Allofulgensäure $C_{30}H_{16}O_4 + 4\,H_2O$, Fp. 155°.

Das gelbe Pseudofulgid liefert eine nicht in reinem Zustand hergestellte Säure.

Werden die Säuren, jede für sich, anhydrisiert, so entsteht aus der gelben Fulgensäure (Fp. 216°) nur das schwarze Fulgid; aus der Allo- und der Pseudosäure stets ein Gemenge von Allo- und Pseudofulgid.

Bei der Analyse liefern sämtliche drei Fulgide Werte, die auf die Formel $C_{30}H_{16}O_3$ stimmen und ebenso führen die Molekulargewichtsbestimmungen zu der obigen einfachen Molekularformel.

Obwohl nun die eingangs erwähnten theoretischen Betrachtungen für das α,δ-Bisdiphenylenfulgid nicht die Möglichkeit mehrerer Isomerer involvieren, muß ihnen allen nach meinen folgenden Untersuchungen dieselbe Konstitution zugesprochen werden.

A. Die Fulgide aus den synthetisch gewonnenen Säuren.

I. Das schwarze Fulgid.

Das schwarze Fulgid verwandelt sich beim Behandeln mit wässerig-alkoholischer Natronlauge in ein Salz, welches bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure die gelbe bei 216° schmelzende Fulgensäure $C_{30}H_{16}O_4 + H_2O$ liefert. Diese gelbe Säure verliert leicht Wasser unter Bildung einer orangeroten Säure $C_{30}H_{16}O_4$. Der Wasserverlust erfolgt schon durch bloßes Kochen mit wasserentziehenden Mitteln, wie Alkohol oder Eisessig; ferner beim Erhitzen in geschmolzenem Naphtalin. Die orangerote Säure geht beim Umkristallisieren aus wasserhaltigen Lösungsmitteln, wie auch auf dem Umweg über das Natriumsalz und dessen nachfolgender Zersetzung, in die gelbe wasserhaltige Säure über; beide Säuren schließlich ergeben beim Anhydrisieren mit Acetylchlorid dasselbe schwarze Fulgid.

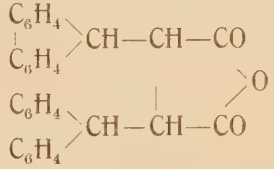
Durch folgendes Schema seien die eben geschilderten gegenseitigen Umlagerungen veranschaulicht:

Schwarzes Fulgid Fp. 209°

Gelbe Fulgensäure Fp. 216° $\rightleftarrows$ Orangerote Fulgensäure Fp. 238°
$C_{30}H_{16}O_4 + H_2O$. $C_{30}H_{16}O_4$.

Bei der Oxydation mit Permanganat wird das schwarze Fulgid in Fluorenon und Oxalsäure gespalten.

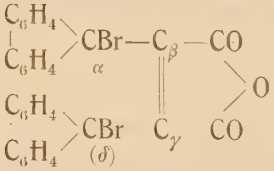
Durch Reduktion des schwarzen Fulgids in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub erhält man das bei 243° schmelzende Tetrahydro-bisdiphenylenfulgid:



Wie alle übrigen aus den farbigen Fulgiden hergestellten Reduktionsprodukte, ist auch dieses farblos. Es liefert mit Alkalien die entsprechende Bisdiphenylenbutandicarbonsäure, die ebenfalls farblos ist. Obwohl in letzterer keine Doppelbindung mehr vorhanden ist, setzt die Oxydation in derselben Weise ein, wie beim nicht hydrierten Fulgid, in dem ebenfalls Fluorenon abgespalten wird.

Durch Bromierung erhält man aus dem schwarzen Fulgid ein um 2 Atome Brom reicheres Produkt. Es ist orangerot. Die Addition von den 2 Atomen Brom ist höchstwahrscheinlich an den Enden des konjugierten Systems ($\alpha,\beta,\gamma,\delta$) erfolgt, indem unter Aufhebung der früheren α,β- und γ,δ-Doppelbindungen eine neue Δ,β,γ auftritt.

Die Formel für das Dibrom-Bisdiphenylenfulgid ist demnach:



Durch Belichtung geht das feste, wie das in Lösung befindliche schwarze Fulgid in das schon von Kautzsch beobachtete

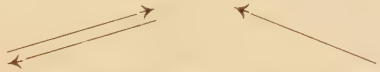
Isoanhydrid Fp. 291° über; ebenso durch Erwärmen für sich allein bis über den Schmelzpunkt oder in geschmolzenem Naphtalin bis 170°. Auch aus den Bisdiphenylenfulgensäuren entsteht durch Erwärmen für sich allein oder im Naphtalinschmelzfluß direkt das Isoanhydrid. Besonders schön kann dieser Übergang an den verschiedenen Färbungen der Naphtalinlösung der wasserhaltigen Fulgensäure beobachtet werden, indem die gelbe Farbe der Lösung zunächst in orange (Farbe der wasserfreien Säure), dann violett (Lösungsfarbe des schwarzen Fulgids), schließlich in gelbbraun (Farbe des Isoanhydrids) übergeht.

Das Allofulgid (II) und Pseudofulgid (III).

Das Allofulgid verwandelt sich mit Alkalien in eine weiße, bei 155° schmelzende und 4 Mol. Kristallwasser enthaltende Fulgensäure $C_{30}H_{16}O_4 + 4H_2O$ (A). Bei der Aufarbeitung des synthetischen Säuregemisches (pag. 28) erhielt ich einmal eine gelbe kristallwasser- und kristallätherfreie bei 222° schmelzende Fulgensäure (B). Wird diese gelbe Säure B in das Natriumsalz verwandelt und das Salz in wässeriger Lösung mit Schwefelsäure zersetzt, so erhält man die obige weiße Fulgensäure A. Beide Säuren liefern mit Acetylchlorid zur Hauptsache das rote Allofulgid.

Durch folgendes Schema seien diese Übergänge veranschaulicht:

Rotes Allofulgid Fp. 243°.



Weiße Allosäure (A) Fp. 155° ⟵ Gelbe Allosäure (B) Fp. 222°

$C_{30}H_{16}O_4 + 4H_2O$ $C_{30}H_{16}O_4$

Das Pseudofulgid (III) liefert mit Alkalien ebenfalls eine weiße, aber sonst nicht näher charakterisierte Säure.

Gegen Oxydations- und Reduktionsmittel verhalten sich die beiden Fulgide völlig identisch, indem beide dieselben Produkte wie das schwarze Fulgid lieferten; bei der Oxydation entsteht Fluorenon und Oxalsäure, bei der Reduktion das Tetrahydrobisdiphenylenfulgid $C_{30}H_{20}O_3$, Fp. 243°.

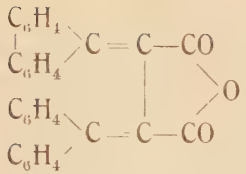
Durch Bromierung erhielt man aus beiden dasselbe bei 227° schmelzende Dibrom-Allofulgid, welches verschieden ist von demjenigen, welches aus dem schwarzen Fulgid gewonnen ist.

Das Allo- und das Pseudofulgid steht weder mit dem schwarzen, noch mit dem Isoanhydrid in genetischem Zusammenhang; sie können also weder durch Belichtung oder Erwärmen aus dem schwarzen Fulgid oder aus dem Isoanhydrid gewonnen werden, noch sind sie in eins der beiden überführbar. Auch untereinander konnten die beiden Fulgide weder durch Licht noch durch Wärme umgelagert werden. Aus ihren der Sonne ausgesetzten Lösungen, sowie aus den mehrere Stunden im Sieden erhaltenen Naphtalinlösungen konnten beide Fulgide unverändert zurückerhalten werden.

Wohl aber konnten die beiden Fulgide durch Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln in einander übergeführt werden. Acetylchlorid scheint das gelbe Pseudofulgid, Chloroform umgekehrt das rote Allofulgid zu begünstigen. Nur beim Abschrecken einer Chloroformlösung des Allofulgides entstehen auch gelbe Kristalle des Pseudofulgides. Hiernach scheint ihre Beständigkeit weniger von der Temperatur, als vielmehr vom Lösungsmittel abhängig zu sein und ich meine deshalb die beiden Fulgide als enantiotrope Körper ansprechen zu müssen, bei denen zum Unterschiede von den monotropen Körpern die Umwandlungstemperatur mit der Gleichgewichtstemperatur zusammenfällt, während den monotrop-dimorphen Körpern diese umkehrbare Überführung fehlt.

B. Konstitution der drei Fulgide.

Wegen ihres ganz gleichmäßigen Verhaltens bei der Oxydation und Reduktion muß dem schwarzen, Allo- und Pseudofulgid dieselbe Strukturformel zuerkannt werden und zwar die schon eingangs für das schwarze Fulgid aufgestellte Formel:



Der Fluorenonrest muß zweimal doppelt gebunden vorkommen, da das Fluorenon durch Permanganat aus allen drei Fulgiden leicht abgespalten wird. Ebenso entspricht das Verhalten der drei Fulgide bei der Reduktion derselben Formel; die zwei Doppelbindungen werden durch Addition von vier Wasserstoffatomen unter Bildung ein und derselben Bisdiphenylenbutandicarbonsäure aufgehoben.

Nur in ihrem Verhalten gegen Brom stehen Allo- und Pseudofulgid für sich, indem sie zwar auch ein um zwei Atome Brom reicheres Additionsprodukt liefern, das sich aber von dem aus schwarzem Fulgid erhaltenen durch Farbe und Schmelzpunkt unterscheidet. Diese Tatsache kann jedoch nicht sehr Wunder nehmen; auch andere ungesättigte Verbindungen, wie z. B. die Fumar- und Maleïnsäure geben verschiedene Bromadditionsprodukte, während die Addition von zwei Wasserstoffatomen in beiden Fällen zur Bernsteinsäure führt. Im ersteren Falle sind eben noch zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, im letzteren Falle nicht.

C. Das Isoanhydrid.

Das durch Belichtung oder Erwärmung des schwarzen Fulgides erhaltene Isoanhydrid schmilzt bei 291°. Es ist wie alle anderen aus den verschiedenst substituierten Fulgiden durch Umlagerung gewonnenen Anhydride heller farbig, als das ursprüngliche Fulgid. Beim Behandeln mit Alkalien verwandelt sich das Isoanhydrid in ein Salz, das, mit Schwefelsäure zersetzt, die zugehörige gelbe Säure $C_{30}H_{16}O_4 + 2H_2O$ liefert.

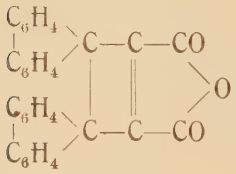
Bei der Einwirkung von Oxydations- und Reduktionsmitteln, ferner gegenüber Brom zeigt das Isoanhydrid ein wesentlich anderes Verhalten als die vorhergehenden Fulgide.

So erhält man bei der Oxydation mit Permanganat in sodaalkalischer Lösung zur Hauptsache einen gelben indifferenten Körper, das Bisdiphenylenketon, $C_{26}H_{16}O_2$ (Fp. 216°), das also gerade das doppelte Molekulargewicht als das aus den anderen Fulgiden entstehende Fluorenon besitzt. Außer diesem wurde in geringer Menge noch ein anderer indifferenter Körper (Fp. 255°) gewonnen und schließlich in verschwindender Menge Fluorenon.

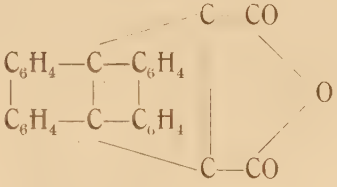
Dies Verhalten des Isoanhydrides ist nicht vereinbar mit der Formel eines Bisdiphenylenfulgides, derzufolge bei der Oxydation nur Fluorenon, aber kein Polymeres davon entstehen kann.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß in dem Isoanhydrid die beiden Fluorenonreste bereits in direkter Bindung stehen und daß etwa die beiden folgenden Formeln in Betracht zu ziehen sind:[1])

I.

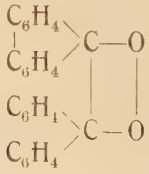


II.

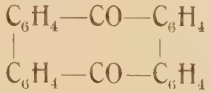


Bei Zugrundelegung dieser Formeln müßte das Bisdiphenylenketon folgende Konstitution haben:

III.

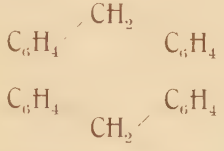


IV.



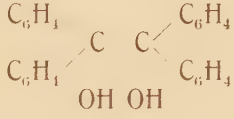
[1]) Die Erläuterung dieser Formeln siehe pag. 22.

Nach Formel III wäre das Bisdiphenylenketon ein chinonartiger Körper und ein Derivat des Bisdiphenylenäthans, nach Formel IV ein Derivat eines bisher unbekannten Kohlenwasserstoffs von der Formel:

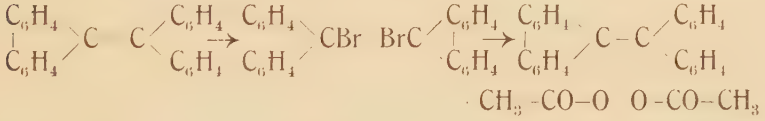


Um die Formel des Isoanhydrides zu beweisen, kam es also vor allem darauf an, zunächst die Konstitution dieses Bisdiphenylenketons durch Untersuchung seiner Oxydations- und Reduktionsprodukte festzustellen.

Gegen weitere Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Permanganat und Chromsäure, ist das Diketon beständig; dagegen wird es in essigsaurer Lösung durch Zink leicht zu einem zwei Wasserstoffatome mehr enthaltenden Glykol reduziert, dem, unter Zugrundelegung der Formel III, folgende Konstitution zukäme:



Ein von dieser Formel ableitbares Diacetat ist nun aber schon von Gräbe[1]) erhalten worden durch Bromierung des Bisdiphenylenäthens und nachheriges Kochen mit Silberacetat:

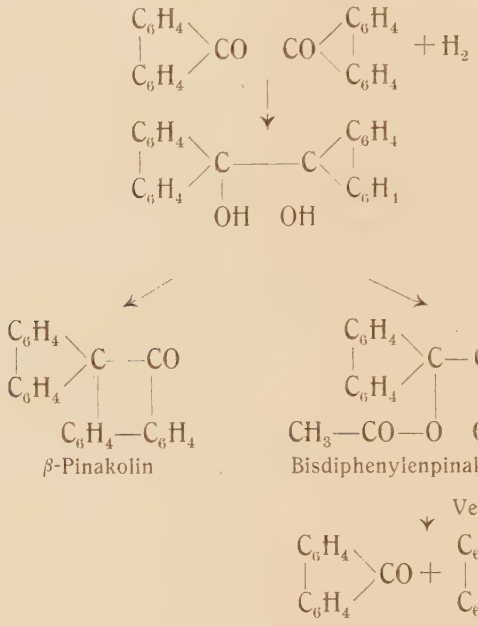


Ich habe nun dieses Diacetat auf diese Weise hergestellt und dann verseift; es zerfällt in Fluorenon und Fluorenalkohol, was mit den Angaben von Klinger und Lonnes[2]) im Einklang steht, die dasselbe Diacetat, neben einem β-Pinakolin

[1]) Gräbe, Ann. 291, pag. 6.

[2]) C. Lonnes, Diss., Rostock 96, pag. 97.

bei der Reduktion von Fluorenon mit Acetylchlorid und Zinkstaub erhielten, und das ihnen ebenfalls Fluorenon und Fluorenalkohol bei der Verseifung lieferte:



Behandelte ich nun das bei der Reduktion meines Bisdiphenylenketons erhaltene Glykol mit Acetylchlorid, so erhielt ich einen bei 223° schmelzenden Körper, der sich durch seine physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt und Kristallhabitus, vom Gräbeschen Bisdiphenylenpinakondiacetat unterschied und auch bei der Verseifung kein Fluorenderivat ergab. Hiernach scheint die Formel III für das Bisdiphenylenketon ausgeschlossen zu sein; auch dürfte man erwarten, daß ein Körper dieser Chinon- oder Superoxydformel oxydierende Eigenschaften haben müßte; dies ist jedoch nicht der Fall, da mit Jodkalium keine Jodabscheidung erfolgt.

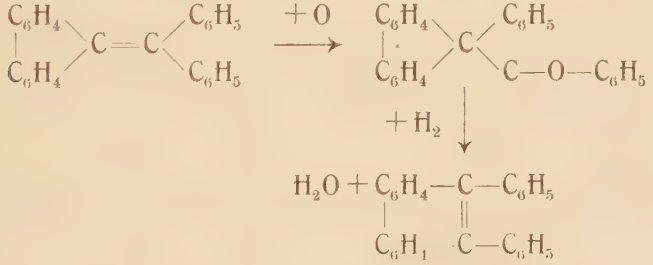
Ein weiterer Beweis der Nichtzugehörigkeit des von mir erhaltenen Bisdiphenylenketons zu der Gruppe der Bisdiphenylenkörper ergibt sich, wenn man das obige Glykol noch weiter durch Destillation mit Zinkstaub reduziert. Man

erhält dadurch einen intensiv roten Körper, der zwar äußerlich durch seine Farbe dem Gräbeschen Bisdiphenylenäthen (Fp. 189°)[1]) vollkommen gleicht, aber selbst erst bei 306° schmilzt.

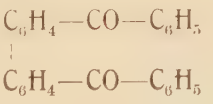
Reduziert man das von mir erhaltene Glykol mit Jodwasserstoff, so resultiert ein weißer bei 95° schmelzender Körper, der bei weiterer Reduktion über glühendem Zinkstaub ebenfalls den hochschmelzenden roten Körper (Fp. 306°) ergibt.

Angesichts dieser Tatsache, daß also in keinem Falle ein Fluoren- oder Bisdiphenylenkörper erhalten worden ist, möchte ich der Formel IV (pag. 18) den Vorzug geben und die Umlagerung des schwarzen Fulgides in das Isoanhydrid durch eine Umlagerung der Fluorenreste in Phenanthrenradikale erklären.

Ein solcher Übergang von Verbindungen der Fluoren- in solche der Phenanthrenreihe ist tatsächlich von Werner und Grob[2]) beobachtet worden. Nach Werner und Grob verwandelt sich das Diphenylendiphenyläthen durch Oxydation zunächst in das Phenylbenzoylfluoren und dieses durch nachfolgende Reduktion in das Diphenylphenanthren:

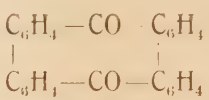


Aus diesem Kohlenwasserstoff erhalten Werner und Grob das Dibenzoyldiphenyl:



[1]) Gräbe, Ann. 290, pag. 243, 291, pag. 6.
[2]) Werner und Grob, Berl. Ber. 37, 2890.

welches eine ganz analoge Konstitution hat, wie das Bisdiphenylenketon:

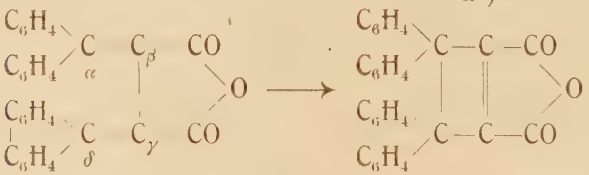


Auch das Dibenzoyldiphenyl ist ebenso wie meine Verbindung beständig gegen alkoholisches Kali und zeigt ebenfalls keine Ketonreaktion mit Phenylhydrazin oder Semicarbazidchlorhydrat.

Nehme ich nun für das Bisdiphenylenketon wirklich die obige Formel IV an, so muß auch das Isoanhydrid die Formel II haben.

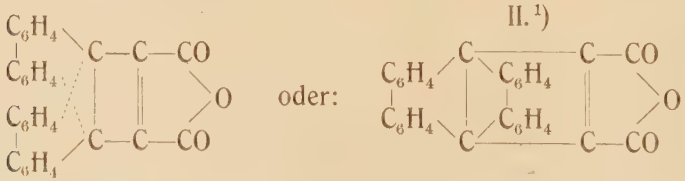
Seine Entstehung aus dem schwarzen Fulgid ist also so zu erklären, daß unter Lösung der α,β- und γ,δ-Doppelbindungen eine neue α,δ-Bindung und eine β,γ-Doppelbindung auftritt:

I.[1])



und daß aus der Formel I durch einen nochmaligen Bindungswechsel schließlich die Formel II entsteht:

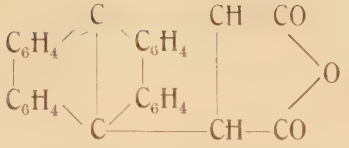
II.[1])



Dieser Formel entspricht auch das Verhalten des Isoanhydrides bei der Reduktion und gegen Brom.[2]) Bei der Reduktion wird unter Aufhebung der Doppelbindung ein Dihydroanhydrid gebildet:

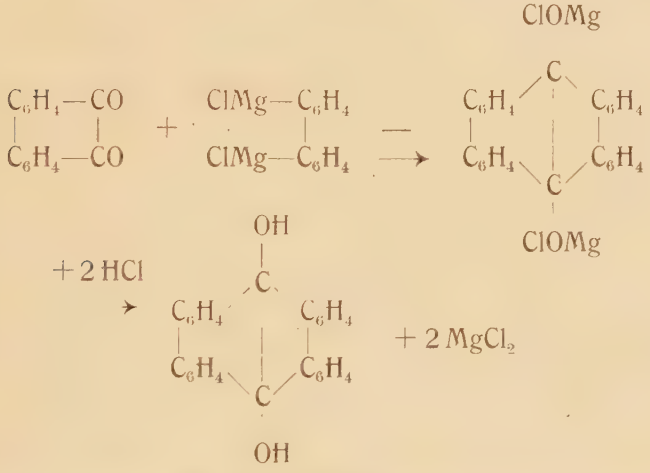
[1]) cf. pag. 18.

[2]) cf. Anmerkung, pag. 23.



das bei 322° schmilzt und bei der Oxydation ebenfalls Bisdiphenylenketon liefert.

Für die Phenanthrenstruktur des Bisdiphenylenketons einen weiteren, direkten experimentellen Beweis zu erbringen ist mir leider nicht gelungen. Ich wollte das entsprechende Pinakon synthetisch aus Phenanthrenchinon und 2,2' Dichlordiphenyl mit Hilfe der Grignardschen Reaktion herstellen:



jedoch scheiterte der Versuch daran, daß das Dichlordiphenyl unter den üblichen Bedingungen keine Magnesiumverbindung lieferte.

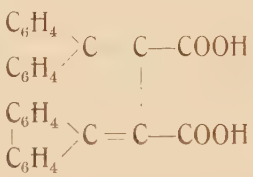
Anmerkung: Bei den drei Fulgiden, bei denen ja zwei Doppelbindungen vorhanden waren, wurden vier Atome Wasserstoff angelagert, beim Isoanhydrid, das nur noch eine Doppelbindung enthält, werden nur 2 Atome Wasserstoff angelagert.

Vielleicht kann auch durch diese Formel die Indifferenz des Isoanhydrides gegen Brom erklärt werden, insofern, als die Fulgide, trotz ihrer zwei Doppelbindungen, nicht vier Atome Brom, sondern nur zwei Atome Brom addieren.

Experimenteller Teil.

Kondensation von 1 Mol. Fluorenon und 1 Mol. Bernsteinsäureester.

1. Synthese der α-δ-Bisdiphenylenfulgensäure:



Läßt man 1 Mol. Fluorenon (125 g) auf 1 Mol. Bernsteinsäureester (118 g) bei Gegenwart von Natriumäthylat einwirken, so verläuft die Kondensation im wesentlichen nach den von Kautzsch[1]) gemachten Angaben.

Ich möchte denselben noch folgendes hinzufügen.

Aus der ätherischen Reaktionsflüssigkeit scheiden sich die Natriumsalze auch ohne Zusatz von Wasser beim Verdampfen des Äthers aus. Sie werden von der ätherischen Mutterlauge[2]) abfiltriert, getrocknet und mit heißem Wasser digeriert.[3]) Das Auskochen mit 90%igem Alkohol habe ich unterlassen, da bei einem Versuch aus dem alkoholischen Extrakt keine fremden Stoffe in nennenswerter Menge erhalten wurden. Das beim Digerieren mit Wasser ungelöst gebliebene gelbe bisdiphenylenfulgensaure Natrium wird mit verdünnter

[1]) Kautzsch, Diss., pag. 33.
[2]) cf. w. u. „Filtrate u. Extrakte usw." (α).
[3]) cf. pag. 26. (β).

Schwefelsäure im Apparat geschüttelt; die auf diese Weise gewonnene Säure wird abgesaugt, gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

2. Filtrate und Extrakte der zuerst ausgeschiedenen Natriumsalze.

a) Die ätherische Mutterlauge.

Die ätherische Mutterlauge wird zur Trockne verdampft und der gelbe harzige Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen. Als Destillat erhält man eine milchige Flüssigkeit, in der kristalline, schwach grünliche, atlas glänzende Schüppchen suspendiert sind. Die trübe Lösung wird von letzteren abfiltriert und ausgeäthert. Aus diesem Auszug konnten geringe Mengen nicht in Reaktion getretenen Fluorenons zurückgewonnen werden. Die aus 80%igem Alkohol umkristallisierten Schüppchen schmelzen bei 113° und sind der silberweißen Farbe, sowie ihrer kristallographischen Eigenschaften nach Fluorenon.

Auch die Analysen bestätigen dies.

Die Substanz wird im Exsikkator getrocknet.

I. 0,1510 g Substanz liefern 0,5193 g CO_2 und 0,0810 g H_2O
II. 0,1391 g „ „ 0,4788 g CO_2 „ 0,0740 g H_2O

Berechnet für $C_{13}H_{10}$:	Gefunden: I.	II.
C = 94,00 %	93,79 %	93,87 %
H = 6,00 %	6,02 %	5,97 %

Da das für den Kondensationsversuch verwendete Fluorenon völlig fluorenfrei war, so mußte sich der Kohlenwasserstoff erst infolge einer Reduktion gebildet haben.

In dem bei der Wasserdampfdestillation verbleibenden Kolbenrückstand konnte das Natriumsalz der α,δ-Bisdiphenylenfulgensäure nachgewiesen werden. Es wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und dann mit Acetylchlorid anhydrisiert, wodurch das schwarze Bisdiphenylenfulgid entstand.

b) Der wässerige Extrakt der Natriumsalze.

Der wässerige, die leichter löslichen Natriumsalze enthaltende Extrakt wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft; digeriert man den Rückstand wieder mit heißem Wasser, so bleibt der schon von Kautzsch beobachtete rote Körper[1]) unbekannter Konstitution (Fp. 193°—194°) ungelöst zurück, während die Natriumsalze wieder völlig in Lösung gehen.

Setzt man zu dieser heißen Lösung einen Überschuß von Barytwasser, so werden schwer lösliche Bariumsalze (β) ausgefällt, die von der darüberstehenden, die leichter löslichen Bariumsalze enthaltenden Mutterlauge (α) durch Filtration getrennt werden.

α) Die in Wasser leichter löslichen Bariumsalze.

Zur Entfernung des überschüssigen Barythydrates wird die heiße Lösung mit Kohlensäure gesättigt, das ausgefällte Bariumcarbonat abfiltriert und das schwach gelbe Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft.

Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure geht der Trockenrückstand zum größten Teil in Lösung.

Als Rückstand verbleibt eine gelbe Säure.

Aus der Lösung konnte, nach deren Einengen, Bernsteinsäure zurückgewonnen werden, die durch den Schmelzpunkt (185°), sowie durch die erstickenden Dämpfe, die sie beim Erhitzen auf dem Platinblech gab, nachgewiesen wurde.

Der gelbe Rückstand wird mehrfach mit siedendem Wasser extrahiert, und die heißen Extrakte rasch durch einen in ein Filter eingelegten Wattepfropfen filtriert. Der ungelöste Anteil ist eine geringe Menge einer gelben amorphen Masse, die nicht weiter untersucht wurde. Aus dem heißen Filtrat scheidet sich augenblicklich ein weißes Mehl ab, das sich ebenfalls wieder aus Wasser umkristallisieren läßt. Das auf diese Weise erhaltene Produkt schmilzt bei 186°.

Die Analyse der exsikkatortrockenen Substanz ergibt folgende Werte:

---

[1]) Kautzsch, Diss., pag. 43.

I. 0,1619 g Substanz ergeben: 0,4205 g CO_2 und 0,0726 g H_2O
II. 0,1419 g „ „ 0,3686 g CO_2 „ 0,0651 g H_2O

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 71,11 %	70,50 %	70,85 %
H 5,18 „	5,02 „	5,14 „

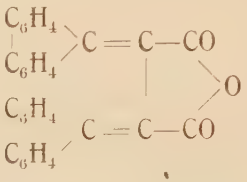
Eine Molekulargewichtsbestimmung verbot sich wegen der geringen Menge des vorhandenen Materials. In Alkohol und Eisessig ist der Körper leicht löslich. Ebenso in Acetylchlorid; aus dieser Lösung erhält man nach Verdampfen des Acetylchlorids über Natronkalk einen weißen Rückstand, der nach mehrfachem Umkristallisieren aus Eisessig bei 164—165° schmilzt. Kocht man dieses Produkt längere Zeit mit Wasser, so erhält man die ursprüngliche Säure. Da das Wasser selbst keine Spur von Essigsäure enthält, so scheint es ausgeschlossen, daß der Körper durch Acetylchlorid etwa acetyliert worden ist; vielmehr scheint er durch dessen Einwirkung in ein Anhydrid übergegangen zu sein, das dann beim Kochen mit Wasser die Säure (Fp. 186°) zurückgebildet hat.

β) Die in Wasser schwer löslichen Bariumsalze.

Die mit heißem Wasser extrahierten Bariumsalze werden mit verdünnter Salzsäure zersetzt und liefern dabei eine gelbe fadenziehende Säure, die auf porösem Ton im Exsikkator getrocknet wird. Leider blieben alle Versuche, dieselbe zu reinigen, erfolglos. Sie ist in Äther und Benzol leicht löslich und wird auf Zusatz einiger Tropfen Petroläther wieder als amorphes Produkt gefällt, das auf keine Weise kristallinisch erhalten werden kann.

Darauf wurde die Säure in Alkohol gelöst und fraktioniert mit alkoholischer Natronlauge gefällt; doch auch die hierbei entstehenden Natriumsalze verharzen an der Luft, ebenso wie die aus ihnen einzeln hergestellten Säuren. Anhydrisiert man die aus den einzelnen Fraktionen gewonnenen Säuren, so konnten auch auf diese Weise keine kristallisierbaren Anhydride gewonnen werden.

3. Die drei Bisdiphenylenfulgide aus den synthetisch gewonnenen Säuren und ihre Gewinnung.



Gewinnung des schwarzen, Allo- und Pseudofulgids.

Das nach Abschnitt 1 bereitete Produkt ist keine einheitliche Säure. Nur ein einziges Mal, als der zum Umkristallisieren verwendete Äther nur äußerst langsam verdampfte, konnten die verschiedenartigen Kristalle nach deren Trocknen durch Auslesen von einander getrennt werden.

Zu Anfang war ihre Farbe die gleiche, nach einiger Zeit verloren aber die einen beim Liegen an der Luft ihren Kristalläther, während die anderen ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit bewahrten. Anhydrisiert man die ersteren, bei 216° schmelzenden Kristalle, so erhält man nur das schwarze Fulgid, dagegen aus den letzteren, die bei 222° schmelzen, das rote Allofulgid. Da ich sonst nie wieder eine solche Trennung bewerkstelligen konnte, anhydrisierte ich das Säuregemisch durch Kochen mit ca. der 10fachen Menge Acetylchlorids mit der Maßnahme, daß das Siedegefäß sorgfältig mit einem schwarzen Tuch umgeben war. Überhaupt sind alle Operationen mit den Lösungen des schwarzen Fulgids unter möglichstem Abschluß des Lichts, seiner Lichtunbeständigkeit wegen, auszuführen.

Schon beim Erkalten der heißen Lösung, noch mehr nach deren Einengen über Natronkalk, scheidet sich das Fulgid in prachtvoll schwarzen kantharidenglänzenden Kristallen ab, denen, unter dem Mikroskop betrachtet, noch die anderen wohlausgebildeten Kristalle des Allo- und Pseudofulgids beigemengt sind. Nur mit größter Mühe lassen sich diese von dem schwarzen durch langwierige fraktionierte Kristallisationen trennen. Man verfährt dabei am besten so, daß man das

schwarze Fulgid mit ungenügenden Mengen heißen Benzols extrahiert und den Rückstand aus viel Benzol umkristallisiert. Der zuerst ungelöste Anteil und der zuerst auskristallisierte Anteil werden nochmals mit unzureichenden Mengen Benzols ausgekocht und das Filtrat zu dem ersteren gegeben. Auf diese Weise trennt man das schwarze Fulgid von dem roten und gelben. Das reine schwarze Fulgid schmilzt nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol bei 209°. In den Extrakten befinden sich das Allo- und das Pseudofulgid, welche durch öftere Wiederholung des eben beschriebenen Reinigungsverfahrens und durch Umkristallisieren aus Chloroform vom schwarzen Fulgid völlig getrennt werden können; durch Auslesen erhält man schließlich jedes Fulgid für sich.

A. Das schwarze Fulgid.

a) Verhalten des schwarzen Fulgides.

Die zunächst repetitorisch angestellten Versuche, die sich auf Analysen und das Verhalten der Fulgidlösungen beim Belichten bezogen, bestätigen die von Kautzsch gemachten Beobachtungen. Ich habe das schwarze Fulgid noch in seinem Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure untersucht. 0,04 g werden in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Dunkelviolettfärbung gelöst. Bei Abschluß der Feuchtigkeit der Luft bleibt die Lösung wochenlang völlig klar. Verdünnt man mit wenig Wasser, so werden einige mißfarbige, braune Flocken gefällt. Setzt man dagegen einen großen Überschuß von Wasser hinzu, so erhält man eine schwach gefärbte, klare Lösung, die sich auf Zusatz von Natronlauge entfärbt.

b) Verhalten des schwarzen Fulgides gegen Natronlauge; Gewinnung der orangeroten α,δ-Bisdiphenylenfulgensäure Fp. 238° und der gelben Säure $C_{30}H_{18}O_4 + H_2O$ Fp. 216°.

1. Die gelbe Fulgensäure $C_{30}H_{18}O_4 + H_2O$.

Durch Lösen des schwarzen Fulgides in alkoholisch-wässeriger Natronlauge bildet sich ein gelbes Salz, aus dem

durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die gelbe Fulgensäure entsteht. Sie wird abfiltriert, getrocknet und mehrfach aus 60 %igem Alkohol umkristallisiert. Die Säure schmilzt bei 216°, nachdem bereits bei 140—150° Dunkelfärbung eintritt. Aus Äther kristallisiert die Säure mit Äther, den sie beim Liegen an der Luft verliert; damit ist ein Dunkelwerden sowie ein Verwittern der Kristalle verbunden. 1,2226 g Kristalläther enthaltende Säure verliert beim Liegen an der Luft 0,0597 g Äther.

Berechnet für $(C_{30}H_{18}O_5)_4 + C_4H_{10}O$	Gefunden:
$C_4H_{10}O = 5{,}09\ \%$.	4,88 %.

Bei der Ausführung der Elementar-Analysen stieß ich auf Schwierigkeiten; mehrere äußerst schlecht übereinstimmende Verbrennungen derselben Substanz überzeugten mich von der Unzulänglichkeit der Liebigschen Methode für derartige hochmolekulare Substanzen. Mit Erfolg wandte ich mich deshalb der Dennstedtschen Methode zu und erhielt, unter Anwendung von platiniertem Quarz als Kontaktsubstanz, folgende Werte:

I. 0,1529 g Säure ergeben 0,4408 g CO_2 und 0,0637 g H_2O
II. 0,1632 g „ „ 0,4728 g CO_2 „ 0,0645 g H_2O.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{30}H_{18}O_4$:	$C_{30}H_{18}O_4 + H_2O$:	I.	II.
C = 81,41 %	78,65 %	78,62 %	78,95 %
H = 4,07 %	4,34 %	4,47 %	4,43 %.

Die Säure wurde vorher im Exsikkator getrocknet. Die gefundenen Werte stimmen also mit den für die Formel $C_{30}H_{18}O_4 + H_2O$ berechneten überein; die Entscheidung der Frage, ob das Wasser als Kristallwasser gebunden ist, oder ob eine Oxysäure $C_{30}H_{20}O_5$ vorliegt, soll erst weiter unten getroffen werden.

2. Die orangerote Fulgensäure $C_{30}H_{18}O_4$.

An wasserentziehende Mittel gibt die gelbe Bisdiphenylenfulgensäure $C_{30}H_{18}O_4 + H_2O$ 1 Mol. Wasser ab und geht in eine dunkel orangerote Säure vom Schmelzpunkt 238° über. Man kann diese Umwandlung dadurch bewerkstelligen, daß man

die gelbe Fulgensäure (Fp. 216°) mit 90 %igem oder absolutem Alkohol, mit Eisessig, oder auch mit einer geringen Menge Acetylchlorids kocht. Es scheidet sich dabei die orangerote Säure in kristallisiertem Zustand aus. Schmilzt man die gelbe Fulgensäure mit Naphtalin zusammen und unterbricht die Erhitzung, wenn die ursprüngliche gelbe Farbe der Schmelze in orange übergegangen ist, so besteht der nach der Extraktion des Naphtalins mit Äther verbleibende Rückstand ebenfalls aus orangeroter Säure.

In allen Lösungsmitteln ist die Säure nur äußerst schwer löslich; in nennenswerter Menge nur in Eisessig, aus dem man sie beim Abkühlen in orangeroten Kristallen erhält. Sie schmilzt bei 238°, ohne daß vorher eine Dunkelfärbung statt hätte.

Verbrennung der exsikkatortrockenen Säure:

I. 0,1542 g Substanz ergaben 0,4622 g CO_2 und 0,0619 g H_2O
II. 0,1639 g „ „ 0,4912 g CO_2 „ 0,0628 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{18}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 81,46 %	81,75 %	81,74 %
H = 4,07 %	4,50 %	4,29 %

Sowohl die orangerote, als auch die gelbe Fulgensäure geht beim Kochen mit Acetylchlorid in das schwarze Fulgid über, nur mit dem Unterschiede, daß Acetylchlorid auf die erstere etwas langsamer einwirkt. Löst man die orangerote Säure in einem Überschuß von Eisessig und versetzt mit etwas Wasser, so kristallisiert zunächst wieder die orangerote, dann die gelbe Fulgensäure aus.

3. Salze der Bisdiphenylenfulgensäuren.

Das Natriumsalz $C_{30}H_{18}O_5Na_2 + 14\,H_2O$.

Es wird gewonnen durch Übergießen der Säuren mit Sodalösung; es sieht zitronengelb aus und wird von der Sodalösung, in der es fast unlöslich ist, durch Filtration getrennt und im Exsikkator getrocknet. An der Luft zieht es rasch Feuchtigkeit an.

I. 2,0480 g Natriumsalz, aus gelber Säure hergestellt, exsikkatortrocken, nimmt nach 5tägigem Stehen an der Luft 1,0255 g Wasser auf.

Berechnet für $C_{30}H_{18}O_5Na_2 + 14\,H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 51{,}68\,\%$	$50{,}57\,\%$.

II. 1,0873 g Natriumsalz aus orangeroter Säure nimmt unter denselben Bedingungen 0,5559 g H_2O auf.

Berechnet für $C_{30}H_{18}O_5Na_2 + 14\,H_2O$:	Gefunden:
H_2O $51{,}68\,\%$	$51{,}14\,\%$.

Daraus erhellt, daß die aus der gelben wie orangeroten Fulgensäure hergestellten Natriumsalze identisch sind. Die aus den Salzen hergestellten Säuren schmelzen bei 216° und diese wieder liefern das schwarze Fulgid (Fp. 209°).

Das Piperidinsalz $C_{30}H_{18}O_5(C_5H_{10}N)_2 + 2\,H_2O$.

Das bisdiphenylenfulgensaure Piperidin wird gewonnen durch Übergießen des schwarzen Fulgids mit Piperidin. Es kann durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden.

2,0423 g lufttrockenes Salz verlieren nach zweitägigem Liegen im Exsikkator 0,1245 g Wasser.

Berechnet für $C_{30}H_{18}O_5(C_5H_{10}N)_2 + 2\,H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 5{,}98\,\%$	$6{,}46\,\%$.

Das Silbersalz $C_{30}H_{18}O_5Ag_2$.

Das gelbe bisdiphenylenfulgensaure Natrium wird in verdünntem Alkohol gelöst und dazu eine alkoholisch wässerige Lösung von Silbernitrat gegeben. Aus der heißen Lösung kristallisiert das Silbersalz auf Zusatz von etwas Wasser aus. Da nun Silbersalze gewöhnlich ohne Kristallwasser kristallisieren, so wäre es möglich, zu entscheiden, ob die zugehörige gelbe Fulgensäure eine Oxysäure ist oder ob sie mit 1 Mol. Wasser kristallisiert.

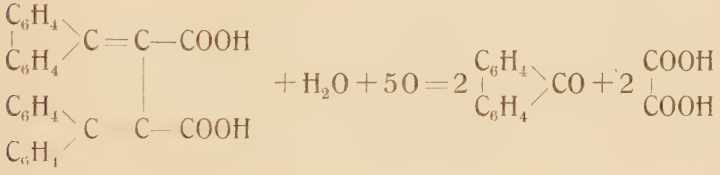
Das im Exsikkator bei Lichtabschluß getrocknete Salz zieht aber aus der Luft rasch Feuchtigkeit an und kann nicht

konstant erhalten werden. Deshalb kann die Entscheidung auf diese Weise nicht getroffen werden.

c) Oxydation des schwarzen Fulgids.

Ein in kalter wässeriger soda-alkalischer Lösung ausgeführter Oxydationsversuch mit Permanganat verlief der Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes wegen nur äußerst langsam. Ich arbeitete daher in siedender Lösung mit der Maßnahme, daß ich durch den doppelt durchbohrten Pfropfen des Kolbens einen Tropftrichter für die Permanganatlösung und einen Rückflußkühler einführte, durch dessen Inneres dann ein als Rührer dienender Glasstab drehbar eingeführt wurde, der seinerseits durch einen Motor in Bewegung gehalten wurde.

3 g Natriumsalz, aufgeschwämmt in 500 ccm Wasser, werden gemäß der Gleichung:



mit 3,58 g $KMnO_4$ versetzt.

Die Entfärbung des langsam zutropfenden Permanganats ging anfangs ziemlich rasch, später sehr langsam von statten, sodaß nach Verlauf von 4—5 Stunden keine Entfärbung mehr eintrat. Der Versuch wurde unterbrochen, das Reaktionsgemisch mit Schwefelsäure angesäuert und Natriumbisulfit zugegeben. Der Braunstein geht in Lösung; die sich abscheidende gelbe Säure, die mit indifferentem Körper vermengt ist, wird in Äther aufgenommen. Dann wird ein aliquoter Teil der ätherischen Lösung mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt. Die ätherische Lösung enthält Fluorenon, während aus der wässerigen Suspension des Natriumsalzes die bei der Oxydation unverändert gebliebene Bisdiphenylenfulgensäure zurückgewonnen wurde. Die von Fulgensäure und Fluorenon befreite saure Lösung wird auf dem Wasserbad stark eingedampft, mit einem Überschuß konzentrierter

Schwefelsäure versetzt und tagelang mit Äther extrahiert. Die aus dem Auszuge kristallisierende Säure erwies sich als Oxalsäure, sie schmolz zunächst bei 98°; wurde sie nach dem Wiedererstarren nochmals erhitzt, so zeigte sie den Schmelzpunkt der wasserfreien Oxalsäure (189°).

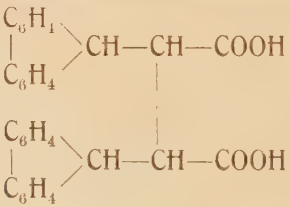
Andere Substanzen konnten in erwähnenswerter Menge nicht gefunden werden, wie schon aus den folgenden Zahlenwerten zu erwarten war.

Unverändert blieben bei der Oxydation 1,3 g Säure. Die zersetzten 1,7 g müßten liefern 0,708 g Fluorenon und 0,354 g Oxalsäure.

Erhalten wurden 0,58 g Fluorenon, das sind 82% der theoretischen Menge. Die Oxalsäure konnte nicht mit in Rechnung gesetzt werden, da sie wohl größtenteils zu Kohlensäure weiter oxydiert wurde.

d) Reduktion des schwarzen Fulgides.

Gewinnung der α,δ-Bisdiphenylenbutandicarbonsäure $C_{30}H_{22}O_4$.



Bisher sind alle Reduktionen analoger Fulgide in sodaalkalischer Lösung mit Natriumamalgam ausgeführt worden. Auch ich schlug zunächst diesen Weg ein. 3 g schwarzes Fulgid werden mit alkoholisch-wässeriger Natronlauge in das Salz übergeführt und dieses nach dem Vertreiben des Alkohols durch Zusatz von 2 Liter siedenden Wassers zum Teil in Lösung gebracht. Unter Einleiten eines gelinden Kohlensäurestromes wird in die auf dem siedenden Wasserbad stehende Lösung nach und nach die 75fache Menge des zur Anlagerung von 4 Atomen Wasserstoffs nötige Menge Natriumamalgams zugesetzt und nach Verlauf eines Tages die erkaltete Lösung von ungelöstem Salze abfiltriert.

Die klare Mutterlauge scheidet auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine weiße flockige Säure aus, deren Schmelzpunkt nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol bei 297° liegt. Auch die abfiltrierten Natriumsalze führen durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure zu derselben Säure.

Da die bei der Reduktion erhaltene rohe Säure bei der Anhydrisierung das schwarze Fulgid lieferte, also viel unverändert gebliebene Fulgensäure enthielt, versuchte ich durch Reduktion in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub schneller und glatter zum Ziel zu gelangen. Zu dem Zwecke werden 3 g schwarzes Fulgid mit 100 g Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt und mit einem Überschuß von Zinkstaub versetzt; das Verschwinden der violetten Farbe der Lösung nach ca. $^1/_4$ Stunde läßt das Ende der Reduktion erkennen. Das Gemisch wird in Wasser gegoßen, vom abgeschiedenen Tetrahydrobisdiphenylenfulgid abfiltriert und der darin noch enthaltene Zinkstaub mit konzentrierter Salzsäure herausgelöst. Das Tetrahydrofulgid wird aus Eisessig oder aus Benzol umkristallisiert; es schmilzt bei 243°. Die Analysen stimmen auf die berechneten Werte:

0,1509 g Substanz geben 0,4644 g CO_2 und 0,0662 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{20}O_3$:	Gefunden:
C = 84,10%	83,93%
H = 4,71%	4,88%.

Das Anhydrid löst sich ohne Färbung in konzentrierter Schwefelsäure.

Stellt man sich aus diesem Fulgid durch Behandeln mit alkoholisch-wässeriger Natronlauge das Salz der zugehörigen Tetrahydrobisdiphenylenfulgensäure her und aus diesem durch verdünnte Schwefelsäure die Säure selbst, so gelangt man zu der bereits durch Reduktion in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam erhaltenen Bisdiphenylenbutandicarbonsäure (Fp. 297°). Die Säure ist in heißem Benzol löslich und kristallisiert daraus in körnigen Aggregaten.

Die Analysenwerte stimmen mit den berechneten überein:

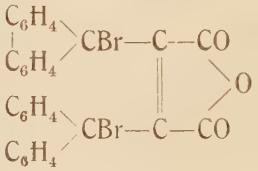
I. 0,1512 g Substanz ergeben 0,4486 g CO_2 und 0,0655 g H_2O
II. 0,1248 g „ „ 0,4586 g CO_2 und 0,0666 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C = 80,72 %	80,92 %	80,80 %
H = 4,93 %	4,85 %	4,82 %.

Die Oxydation des Tetrahydroanhydrides wird ebenso wie die des ursprünglichen Fulgides ausgeführt; auch hierbei erhielt ich Fluorenon.

e) Bromierung des schwarzen Fulgides.

Darstellung des Dibromfulgides $C_{30}H_{16}O_3Br_2$ (Fp. 272°).



1 g schwarzes Fulgid wird in Chloroform gelöst und dazu die zur Anlagerung von 4 Atomen berechnete Menge Broms, ebenfalls in Chloroform gelöst, zugesetzt. Während im diffusen Tageslicht selbst nach mehrstündigem Stehen nicht die geringste Addition zu konstatieren war, vollzog sich dieselbe rasch im Sonnenlicht.

Die noch schwach gefärbte Flüssigkeit wird zur Entfernung des Chloroforms und des noch vorhandenen Broms im trockenen Luftstrom abgeblasen; die hinterbleibenden Kristalle sind orangenfarbig und schmelzen bei 272°. Merkwürdigerweise war ihnen nicht eine Spur des eventuell durch Umlagerung entstandenen Isoanhydrides beigemengt.

Durch Kochen mit alkoholisch-wässeriger Natronlauge kann dem Bromadditionsprodukte das Brom wieder entzogen werden; es fällt aus der mit HNO_3 angesäuerten und dann ausgeätherten Lösung auf Zusatz von Silbernitrat als Bromsilber aus.

Der ätherische Extrakt konnte nicht näher untersucht werden.

Die Brombestimmung nach Carius führt zu folgendem Wert:

0,1397 g Substanz ergeben 0,0890 g AgBr.

Berechnet für $C_{30}H_{16}O_8Br_2$:	Gefunden:
Br = 27,63%	27,10%.

B. Das Allofulgid Fp. 243°.

a) Verhalten des Allofulgides.

Das Allofulgid ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chloroform schwer löslich. Aus letzterem kristallisiert es in prächtig scharlachroten Kristallen, die bei 241° schmelzen. Zersetzung tritt dabei nicht ein.

Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz:

I. 0,1299 g Substanz gaben 0,3982 g CO_2 und 0,0485 g H_2O
II. 0,1431 g „ „ 0,4378 g CO_2 „ 0,0548 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{16}O_8$:	Gefunden: I.	II.
C = 84,90%	83,60%	83,44%
H = 3,80%	4,18%	4,29%.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Messen der Siedepunktserhöhung einer Chloroformlösung nach Beckmann ergab:

Substanz	Lösungsmittel	Sp. Erhöh.	Gef. Mol.-Gew.	Berechn. für $C_{30}H_{16}O_8$
0,1472 g	45 g	0,030°	391	424
0,1210 g	45 g	0,024°	403	

Das Allofulgid ist beständig gegen Licht und Wärme; es wird selbst nach monatelanger Belichtung seiner Chloroformlösung in unverändertem Zustand zurückgewonnen. Auch der Zusatz einer Spur Jod als Katalysator bewirkt keine Umlagerung. Aus seiner während 5 Stunden im Sieden erhaltenen Naphtalinlösung konnte nach Entfernen des Naphtalins die unveränderte Substanz zurückgewonnen werden.

b) Verhalten des Allofulgides gegen Alkalien.

1. Darstellung der weißen Allofulgensäure A. Fp. 155°.

Gegen siedendes Wasser, wie gegen wässerige Alkalien ist das Fulgid ziemlich beständig; dagegen wird es leicht von wässerig-alkoholischer Natronlauge in ein Salz übergeführt, aus dem mittels verdünnter Schwefelsäure die entsprechende Bisdiphenylenallofulgensäure gewonnen werden kann. Die exsikkatortrockene Substanz läßt sich aus Benzol und absolutem Alkohol umkristallisieren; aus letzterer kristallisiert sie in gelblichweißen Kristallen die bei 155° schmelzen. Dabei erfolgt zunächst eine Zersetzung; bei weiterem Erhitzen wird die Schmelze wieder fest und nimmt bei ca. 200° eine gelbe Farbe an. Bei 276° schmilzt die Substanz zum zweiten Male.

Die aus Alkohol kristallisierte, bei 155° schmelzende Säure enthält 4 Mol. Kristallwasser, das sie erst beim Erwärmen auf 105° verliert.

0,1748 g Säure über Schwefelsäure getrocknet, verlieren 0,0248 g Wasser.

Berechnet für $C_{30}H_{18}O_4 + 4H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 16{,}39\%$.	$16{,}53\%$.

Elementaranalyse der wasserhaltigen über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Säure:

0,1247 g Substanz gaben 0,3189 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{18}O_4 + 4H_2O$:	Gefunden:
$C = 70{,}04\%$	$69{,}75\%$
$H = 5{,}05\%$	$5{,}00\%$.

Löst man die Säure in kaltem oder siedendem Acetylchlorid, so hinterbleibt nach dem Verdampfen des Acetylchlorids über Natronkalk ein Gemenge von Allo- und Pseudofulgid. Auch schon durch Kochen mit Eisessig erfolgt Anhydrisierung, doch entsteht hierbei das Pseudofulgid zur Hauptsache. Erwärmt man die wasserhaltige Allosäure auf 210°, so läßt sich aus der zusammengesinterten gelben Masse

durch Umkristallisieren aus Chloroform das gelbe Pseudofulgid gewinnen. Daher auch der doppelte Schmelzpunkt der Säure. Bei 155° wird Wasser abgespalten und das resultierende Pseudofulgid schmilzt dann unscharf bei 276°.

2. Die gelbe Allofulgensäure B. Fp. 222°.

Wie pag. 28 bemerkt, war beim Umkristallisieren der Rohsäure aus Äther ein einziges Mal ein Gemenge von 2 Säuren erhalten worden, aus dem gelbe bei 222° schmelzende Kristalle ausgelesen werden konnten. Dieselben sind frei von Kristallwasser und Kristalläther befunden worden und ergeben beim Anhydrisieren das Allofulgid. Stellt man aus ihnen mit Sodalösung das Natriumsalz der zugehörigen Säure her, und aus diesem die Säure selbst, so erhält man, wie Schmelzpunkt (155°) und Mischprobe ergeben, die 4 Mol. Wasser enthaltende weiße Allofulgensäure A. Eine Verbrennung der wasserfreien Säure B verbot sich der geringen Menge des vorhandenen Materials wegen.

c) Oxydation des Allofulgides.

Die Oxydation wird in gleicher Weise, wie beim schwarzen Fulgide bei Wasserbadtemperatur ausgeführt. Nachdem keine Entfärbung des zugegebenen Permanganates mehr eintritt, wird vom Braunstein abfiltriert, dieser in schwefliger Säure gelöst und der dabei verbleibende gelbe Rückstand mit Sodalösung behandelt. Die darin ungelöste Substanz geht beim Ausschütteln mit Äther völlig in letzteren über und erweist sich als Fluorenon.

Die Sodalösung und die vom Braunstein abfiltrierte alkalische Mutterlauge werden angesäuert; ein Niederschlag entsteht nicht. Deshalb wird stark eingeengt und unter Eiskühlung nochmals mit viel konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Durch Ausäthern dieser Lösung können geringe Mengen von Oxalsäure gewonnen werden; eine andere Säure war nicht vorhanden.

d) Reduktion des Allofulgides.

Auch bei Ausführung dieses Versuches muß ich auf die in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub ausgeführte Reduktion des schwarzen Fulgides verweisen. Sie geschah in ganz derselben Weise. Das resultierende Anhydrid wird aus Eisessig umkristallisiert. Es schmilzt bei 243° und ist in kristallographischer und optischer Beziehung identisch mit dem Tetrahydrofulgid, welches aus dem schwarzen Fulgid entsteht. Ein Gemenge von beiden zeigt keine Schmelzpunktsdepression.

e) Bromierung des Allofulgides.

Darstellung des Dibromallofulgides $C_{30}H_{16}O_3Br_2$ (Fp. 227°).

0,5 g des Allofulgides werden in Chloroform gelöst und hierzu die, ebenfalls in Chloroform gelöste, zur Anlagerung von 4 Atomen Brom berechnete Menge Broms zugesetzt. Die Reaktion erfolgt nur bei kräftiger Insolation. Aus der Chloroformlösung konnten auf die, wie beim schwarzen Fulgid angegebene Weise, bromhaltige gelbbraune Kristalle gewonnen werden, deren Schmelzpunkt bei 227° liegt. Dieses Produkt ist also verschieden von dem aus schwarzem Fulgid erhaltenen. Doch wird auch hieraus durch Kochen mit Natronlauge das Brom wieder abgespalten.

Brombestimmung nach Carius.

I. 0,1207 g Substanz geben 0,0763 g AgBr
II. 0,1070 g „ „ 0,0679 g AgBr.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{30}H_{16}O_3Br_2$:	I.	II.
Br = 27,63%	26,90%	27,03%.

C. Das Pseudofulgid Fp. 286°.

a) Verhalten des Pseudofulgides.

Das Pseudofulgid ist in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln nur schwer löslich, mit Ausnahme von Chloroform, aus dem es in gut ausgebildeten, zitronengelben Kristallen

auskristallisiert. Nach mehrfachem Umkristallisieren schmelzen dieselben bei 286°.

Die bei 105° getrocknete Substanz ergibt folgende Analysenwerte:

I. 0,1232 g Substanz geben 0,3803 g CO_2 und 0,0450 g H_2O
II. 0,1568 g „ „ 0.4799 g CO_2 „ 0,0570 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{16}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 84,90%	84,19%	84,39%
H = 3,80%	4,09%	4,07%.

Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials nicht ausgeführt werden.

Behandelt man das Pseudofulgid mit siedendem Acetylchlorid, so wird beim Verdampfen der entstandenen Lösung über Natronkalk das unveränderte Fulgid zurückgewonnen. Ebenso ist es beständig gegen Einwirkung von Licht und Wärme. Aus siedender Naphtalinlösung wird es in unverändertem Zustand zurückgewonnen, wie auch aus einer mehrere Monate der Sonne ausgesetzten Benzollösung.

Wie die vorhergehenden Fulgide ist es beständig gegen siedendes Wasser und wässerige Alkalien; dagegen wird es leicht von alkoholischer Natronlauge in ein Salz übergeführt. Anhydrisiert man die aus letzterem hergestellte Säure, so erhält man ein Gemenge von Allo- und Pseudofulgid. Die Pseudofulgensäure konnte Materialmangels wegen nicht in reinem Zustand hergestellt werden.

b) Oxydation, Reduktion und Bromierung des Pseudofulgides.

Die drei Operationen werden in der beim schwarzen Fulgid ausführlich angegebenen Weise ausgeführt. Zur Oxydation war die vorhandene Materialmenge nur zu einem Versuch in kleinem Maßstabe ausreichend; trotzdem konnte ich aber beim Erwärmen der mit Permanganat versetzten,

sodaalkalischen Lösung des Natriumsalzes deutlichen Fluorenongeruch wahrnehmen. Die Reduktion ergab das bei 243° schmelzende Tetrahydrobisdiphenylenfulgid und die Bromierung das Allodibromid Fp. 227°. Es war identisch mit dem aus dem Allofulgid dargestellten; ein Gemisch beider gab keine Schmelzpunktsdepression.

D. Umlagerungen der drei Bisdiphenylenfulgide.

Durch Insolation seiner Benzollösung geht das schwarze Fulgid in ein bei 291° schmelzendes Isoanhydrid über. Entnimmt man von Zeit zu Zeit dieser Lösung einzelne Proben und untersucht die nach dem Einengen des Lösungsmittels sich ausscheidenden Kristalle, so sind dieselben, je nach der Dauer der Belichtung, ein an schwarzem Fulgid oder Isoanhydrid mehr oder weniger reiches Gemenge von beiden. Jedenfalls konnte nie das Allo- oder Pseudofulgid als intermediäres Umlagerungsprodukt gefaßt werden. Wie schon bei der Besprechung des Allo- und Pseudofulgides angedeutet, sind dieselben weder durch Wärme noch Licht in das Isoanhydrid überführbar.

Wohl aber sind die letzteren beiden gegenseitig ineinander überführbar, wie aus folgenden Versuchen ersichtlich:

1. Aus der Naphtalinschmelze des roten Allofulgides kristallisiert nur rotes.

2. Aus der Naphtalinschmelze des gelben Pseudofulgides kristallisiert nur gelbes.

3. Aus der Acetylchloridlösung des roten Fulgides kristallisiert ein Gemenge beider.

4. Aus der Acetylchloridlösung des gelben Fulgides kristallisiert nur gelbes.

5. Aus heiß gesättigter Chloroformlösung des roten Fulgides kristallisiert beim Abschrecken der Lösung im Eiskochsalzgemisch und nachherigem Abblasen des Chloroforms bei selbiger Temperatur ein Gemenge von rotem und gelben Fulgid.

6. Aus heiß gesättigter Chloroformlösung des roten Allofulgides kristallisiert beim langsamen Abkühlen und langsamen Verdunsten im offenen Kölbchen nur rotes Fulgid.

7. Aus heißer Chloroformlösung des gelben Fulgides hinterbleiben beim Abdampfen nur rote Kristalle.

Hiernach scheint die Beständigkeit der beiden Fulgide weniger von der Temperatur, als ganz besonders vom Lösungsmittel abhängig zu sein.

In heißer Naphtalinlösung sind beide Fulgide beständig, es erfolgt keine Umlagerung. Acetylchlorid begünstigt das gelbe Pseudofulgid, Chloroform begünstigt umgekehrt das rote Allofulgid; nur beim plötzlichen Abkühlen einer Chloroformlösung des Allofulgids entstehen gelbe Kristalle des Pseudofulgides.

Weitere Umlagerungsversuche des schwarzen Fulgides in das Isoanhydrid sind die folgenden:

Das feste feinst pulverisierte schwarze Fulgid wird zwischen zwei Glasplatten verteilt und diese mehrere Tage den Sonnenstrahlen ausgesetzt. Nach Verlauf von vier Tagen ist die Farbe der Schicht in gelbbraun umgeschlagen; nur der Benzolextrakt dieses Pulvers zeigte noch schwache Violettfärbung, was auf die Gegenwart von nicht umgelagertem Fulgid deutete. Setzt man den Extrakt der Sonne aus, so tritt bald Entfärbung ein. Der in Benzol ungelöste Teil wird mehrfach aus Chloroform umkristallisiert; man erhält das bei 291° schmelzende Isoanhydrid.

Auch durch bloßes Erwärmen auf 210° konnte das schwarze Fulgid in das Isoanhydrid umgelagert werden. Doch trat hier der hohen Temperatur wegen bedeutende Verharzung ein. Nur ein minimaler Teil des Isoanhydrides konnte isoliert werden, indem die Chloroformlösung der braunen Schmelze mit Äther gefällt wurde.

Mit bedeutend besserer Ausbeute ging die Umlagerung durch Anwendung von Wärme vor sich, indem 1 g schwarzes Fulgid in 20 g schmelzendem Naphtalin gelöst und dann die Temperatur auf 170° gesteigert wurde. Es trat deutlicher

Farbenumschlag ein, und aus der Schmelze konnte, nach Lösen des Naphtalins in Äther, fast die berechnete Menge Isoanhydrid gewonnen werden.

4. Das Isoanhydrid Fp. 291°.

a) Darstellung und Verhalten des Isoanhydrides.

Die soeben unter D beschriebenen Darstellungsmethoden des Isoanhydrides sind für die Bereitung größerer Mengen nicht geeignet. Man verfährt zu dem Zwecke am besten so, daß man etwa 5 g der gelben wasserhaltigen Fulgensäure in ein 30 cm langes Reagenzrohr füllt und dieses in ein weiteres mit Paraffinöl gefülltes eintaucht. Ein in dem weiteren befindliches Thermometer sowie ein Rührer gestatten die Regulierung der Temperatur. In das innere Reagenzglas wird ein sich nach unten verjüngendes Chlorcalciumrohr eingeführt und dieses mit seinem oberen Ende mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt. Man erwärmt unter Rührung nun vorsichtig auf 200° und erhält die Temperatur auf dieser Höhe, indem man dafür Sorge trägt, daß das entweichende Wasser vollständig abgesaugt und im Chlorkalkröhrchen absorbiert wird. Die nun folgende Reinigung der zusammengesinterten Masse geschieht in der Weise, daß dieselbe im Souxletschen Extraktionsapparat mit Äther extrahiert und der gelbbraune Rückstand aus Chloroform umkristallisiert wird. Der Schmelzpunkt des mehrfach aus Chloroform umkristallisierten Anhydrides liegt bei 291°. Es kristallisiert in gelbbraunen, wohl ausgebildeten Säulchen.

Die Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0,1504 g Substanz ergaben 0,4647 g CO_2 und 0,0512 g H_2O
II. 0,1432 g „ „ 0,4419 g CO_2 „ 0,0486 g H_2O
III. 0,1487 g „ „ 0,4616 g CO_2 „ 0,0512 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{16}O_3$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 84,90%	84,27%	84,10%	84,66%
H = 3,80%	3,81%	3,80%	3,86%.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung einer Chloroformlösung ergab:

Substanz	Lösungsmittel	Sp. Erhöh.	Gef. Mol.-Gew.	Berechn. für $C_{30}H_{16}O_3$
0,1435 g	16 g	0,079°	405	424
0,1879 g	16 g	0,095°	433	

Das sorgfältigst durch mehrfache Umkristallisation gereinigte Isoanhydrid gibt mit mehrmals destilliertem Äthylalkohol zunächst noch keine Blaufärbung. Erst auf Zusatz einer Spur Natronlauge tritt dieselbe auf, um nach kurzer Zeit wieder zu verschwinden. Auch beim Lösen in Pyridin konnte eine Blaufärbung konstatiert werden; sie hielt sich in diesem Falle viel länger, sodaß die Lösung sogar gekocht werden konnte, ohne zu verblassen.

Das Isoanhydrid ist gegen Licht und Wärme vollkommen stabil. In Chloroform- oder Benzollösung wird es durch monatelange Einwirkung der Sonnenstrahlen nicht mehr verändert. Ebensowenig durch Einwirkung der Wärme. Aus siedender Naphtalinlösung konnte es in reinem Zustande zurückgewonnen werden, nachdem das Naphtalin aus der erkalteten Schmelze mit Äther herausgelöst war.

b) Verhalten des Isoanhydrides gegen Natronlauge.

Darstellung der Isosäure $C_{30}H_{18}O_4 + 2\,H_2O$.

Von wässerig-alkoholischer Natronlauge wird das Isoanhydrid leicht in ein in verdünntem Alkohol leicht lösliches Natriumsalz übergeführt, wobei die Farbe der Lösung allmählich von indigoblau in purpurrot und dann in gelb überging. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gewinnt man daraus die Isosäure, die zunächst noch einen unscharfen Schmelzpunkt zeigt. Sie wird mehrfach aus 90%igem Alkohol oder Eisessig umkristallisiert und schmilzt dann bei 188°. Der Schmelzpunkt der Isosäure liegt also bedeutend tiefer als derjenige der Bisdiphenylenfulgensäure. Zertrümmert man die Schmelzkapillare unter Pyridin, so entsteht die

charakteristische Indigoblaufärbung; die Säure selbst gibt diese Färbung nicht.

Die Isosäure kristallisiert mit 2 Mol. Kristallwasser. Im Exsikkator über Schwefelsäure bleibt das Gewicht konstant. Erst bei zehnstündigem Erhitzen auf 105° entweicht das Wasser.

I. 0,2884 g Substanz verlieren 0,0220 g H_2O
II. 0,2137 g „ „ 0,0173 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{18}O_4 + 2H_2O$:	Gefunden:	
$H_2O = 7{,}53\%$	7,65%	7,97%.

Verbrennung der bei 105° getrockneten, wasserfreien Säure:

I. 0,1363 g Säure ergeben 0,4097 g CO_2 und 0,0486 g H_2O
II. 0,1267 g „ „ 0,3798 g CO_2 „ 0,0447 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{18}O_4$:	Gefunden: I.	II.
$C = 81{,}41\%$	81,98%	81,75%
$H = 4{,}07\%$	3,99%	3,96%.

Löst man die Isosäure in Acetylchlorid, so erhält man nur das ursprüngliche Isoanhydrid.

c) Oxydation des Isoanhydrides.

Gewinnung des Bisdiphenylenketons $C_{26}H_{16}O_2$. Fp. 216°.

$$C_6H_4-CO-C_6H_4$$

$$C_6H_4-CO-C_6H_4$$

Die Oxydation wird in ganz derselben Weise vorgenommen, wie beim schwarzen Fulgid. Auch hier wird zuerst mit alkoholischer Natronlauge aus dem Anhydrid das Salz gewonnen und etwa 3 g davon in heißem, sodahaltigen Wasser gelöst. Die Oxydation geht rascher vor sich, als bei den Fulgensäuren und es kann die ganze berechnete Menge Permanganats zugegeben werden, ohne daß die Entfärbung merklich langsamer verläuft. Dann wird der Braunstein abfiltriert, in schwefliger Säure gelöst und das hinterbleibende

rein gelbe Bisdiphenylenketon aus Alkohol mehrfach umkristallisiert. Es schmilzt bei 216°.[1])

Das Filtrat des Braunsteinniederschlags wird mit Schwefelsäure angesäuert; dabei scheidet sich eine gelbe fadenziehende Säure ab, die durch mehrfache Umkristallisation aus Alkohol rein erhalten werden kann. Die Säure kristallisiert in weißen Nädelchen und schmilzt bei 143°. Die Menge war zu einer Verbrennung nicht ausreichend.

Auf dem Platinblech über freier Flamme erhitzt, verbrannte die Säure unter starker Rußabscheidung, was auf die Gegenwart des hochmolekularen Fluorenonrestes deutete. Die Säure ist höchstwahrscheinlich ein intermediäres Oxydationsprodukt, zumal die Säure bei den folgenden Oxydationen, bei denen, im Gegensatz zu dieser, Permanganat im Überschuß zugesetzt wurde, nicht wieder beobachtet wurde.

Die Mutterlauge dieser Säure wird bis zur Erschöpfung ausgeäthert und der Rückstand des Auszugs zur Trockene verdampft. Es hinterbleibt Oxalsäure, die durch den Geschmack, durch Schmelzpunkt und durch den Habitus der Kristalle unzweifelhaft als solche bestimmt wurde.

Behufs Gewinnung größerer Mengen des Bisdiphenylenketons werden die Oxydationsversuche des öfteren wiederholt; man erhält dasselbe in fast quantitativer Ausbeute, wenn man so lange Permanganat zusetzt, bis keine Entfärbung mehr eintritt.

α) Das Bisdiphenylenketon $C_{26}H_{16}O_2$ (Fp. 216°).

$$C_6H_4-CO-C_6H_4$$

$$C_6H_4—CO—C_6H_4$$

α_1 Eigenschaften und Verhalten.

Das Bisdiphenylenketon kann aus Alkohol und Eisessig umkristallisiert werden. Als geeignetes Lösungsmittel wurde Äthylacetat[2]) befunden, aus dem es sich in gelben Würfeln

[1]) s. w. u.: α) Das Bisdiphenylenketon $C_{26}H_{16}O_2$ (Fp. 216°).

[2]) Mit Hilfe dessen konnte aus dem Rohprodukt noch ein weiterer indifferenter Körper isoliert werden, der beim Behandeln mit heißem

ausscheidet, die bei 210° schmelzen. Das Bisdiphenylenketon hat dieselbe Farbe, wie das in Säulen kristallisierende Fluorenon.

Elementaranalyse.

0,1550 g Substanz geben 0,4912 g CO_2 und 0,0554 g H_2O
0,1555 g „ „ 0,4937 g CO_2 „ 0,0620 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{13}H_8O$ resp. $C_{26}H_{16}O_2$:	I.	II.
C = 86,67%	86,42%	86,60%
H = 4,44%	4,00%	4,46%.

Die Molekulargewichtsbestimmung durch Messen der Siedepunktserhöhung einer Äthylacetatlösung ergab:

Substanz	Lösungsmittel	Sp. Erhöh.	Gef. Mol.-Gew.	Berechn. für $C_{26}H_{16}O_2$
0,1855 g	20 g	0,070°	355	360
0,1165 g	20 g	0,050°	312	
0,1429 g	20 g	0,050°	377	

Zum Nachweis der Ketongruppen wird versucht, das Semicarbazon des Bisdiphenylenketons herzustellen. Zu dem Ende läßt man auf 1 Mol. desselben in Eisessiglösung 2 Mol. Semicarbazid-Chlorhydrat einwirken. Der bei gewöhnlicher Temperatur, wie beim Siedepunkt des Eisessigs angestellte Versuch blieb beidemale resultatlos. In beiden Fällen wurde die gesamte Menge des Ketons zurückgewonnen.

Äthylacetat ungelöst zurückblieb. Von Chloroform wird derselbe leicht aufgenommen. Man erhält ihn daraus in gelben, zartschuppigen Kristallen, die bei 255° schmelzen. Eine einzige Verbrennung, sowie Molekulargewichtsbestimmung führten auf die unter Vorbehalt mitgeteilte Formel $C_{30}H_{24}O_6$.

Anmerkung. Fluorenon bildet leicht ein Semicarbazon. Der Gleichung entsprechend:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C=O + NH_2-NH-CO-NH_2 \cdot HCl =$$

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C=N-NH-CO-NH_2 + H_2O + HCl$$

wurde 1 g Fluorenon in essigsaurer Lösung mit 1,5 g Semicarbazid-Chlorhydrat und der berechneten Menge Kaliumacetats, letztere beiden in kon-

Oxydierende Eigenschaften besitzt das Bisdiphenylenketon nicht; gibt man seine alkoholische Lösung zu einer angesäuerten Jodkaliumstärkelösung, so tritt keine Jodabscheidung auf.

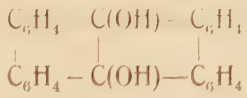
Gegen alkoholisches und wässeriges Kali ist der Körper beständig.

α_2) Versuche, das Bisdiphenylenketon weiter zu oxydieren.

Das feinst pulverisierte Keton wird in heißer Sodalösung suspendiert und unter Zugabe von einigen Tropfen Permanganatlösung auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde selbst nach mehreren Stunden nicht entfärbt. Unterwirft man den Kolbeninhalt der Dampfdestillation, so konnte keine Spur eines flüchtigen Körpers gefunden werden. Das bei der Oxydation des Isoanhydrides in geringer Menge neben dem Diketon beobachtete Fluorenon konnte also nicht erst aus dem Diketon durch weitere Einwirkung von Permanganat entstanden sein.

Oxydiert man in essigsaurer Lösung mit Chromsäure, so erhält man beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser die gesamte Menge des unveränderten Bisdiphenylenketons zurück.

α_3) Reduktionen des Bisdiphenylenketons. Darstellung des Bisdiphenylenpinakons $C_{26}H_{18}O_2$. Fp. 242°.



Die Reduktion wird in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub ausgeführt. Die sich rasch entfärbende gelbe Lösung wird in Wasser gegossen und das sich flockig abscheidende Produkt

zentrierter wässeriger Lösung, versetzt. Schon nach Verlauf einer Viertelstunde fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich über Nacht noch um ein geringes vermehrt und dann abfiltriert wird. Nach dem Auswaschen mit Wasser wird er getrocknet und zeigt nach mehrfachem Umkristallisieren aus 90%igem Alkohol den Schmelzpunkt 236°. Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Werte:

0,2025 g Substanz ergaben bei 26° und 754 mm 31,7 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{14}H_{11}ON_3$:	Gefunden:
N = 17,63%	17,83%

mit Toluol ausgeschüttelt. Die Toluollösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft; sie hinterläßt als Rückstand das Bisdiphenylenpinakon, das nach mehrfachem Umkristallisieren aus Toluol bei 242° schmilzt. Die kleinen weißen, körnigen Kristalle geben beim Befeuchten mit konzentrierter Schwefelsäure eine tief bordeauxrote Färbung.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

I. 0,1392 g Substanz geben 0,4380 g CO_2 und 0,0660 g H_2O
II. 0,1140 g „ „ 0,3602 g CO_2 „ 0,0508 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{18}O_2$:	Gefunden: I.	II.
C = 86,23%	86,48%	86,18%
H = 5,03%	5,28%	5,00%.

Das Pinakon ist beständig gegen siedendes Wasser, wie gegen wässerige und alkoholische Kalilauge. Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht eine Lösung, welche beim Verdampfen über Natronkalk weiße Kristalle (Fp. 223°) hinterläßt. Sie waren zu einer Verbrennung nicht ausreichend. Die Vermutung, daß in diesem Körper ein Diacetat vorliege, konnte nicht bestätigt werden; denn es gelang nicht, die Essigsäure weder durch Kochen mit Schwefelsäure noch durch Verseifen mit Barythydrat im Bombenrohr bei 160° abzuspalten. Als wesentlich ist hervorzuheben, daß im letzteren Falle keine Fluorenderivate, wie Fluorenon und Fluorenalkohol, resultieren, wie solche leicht nachzuweisen gewesen wären.

Wird das Bisdiphenylenketon mit Zinkstaub innigst gemengt und im trockenen Wasserstoffstrom über glühendem Zinkstaub destilliert, so erhält man als Destillat ein schwerflüchtiges, rotbraunes Harz, aus dem keine festen Kristalle gewonnen werden konnten.

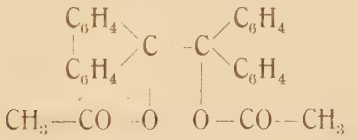
β) Reduktionen des Bisdiphenylenpinakons $C_{26}H_{18}O_2$.

Wird das Pinakon innigst mit Zinkstaub gemischt und im Wasserstoffstrom über glühendem Zinkstaub destilliert, so kondensiert sich der rote Dampf zu intensiv roten Nädelchen,

deren Schmelzpunkt bei 306° liegt. Durch Umkristallisieren aus Benzol wird der Schmelzpunkt nicht verändert. Die Menge dieses Produktes war zu einer Verbrennung leider nicht ausreichend.

0,3 g des Bisdiphenylenpinakons wird mit 10 g wässeriger Jodwasserstoffsäure, 10 g Eisessig und etwas rotem Phosphor im Bombenrohr auf 150° erwärmt. Das Reduktionsprodukt wird in Wasser gegossen, abfiltriert und mit Benzol vom Phosphor getrennt. Aus der heißen Benzollösung kristallisiert auf Zusatz von etwas Alkohol ein schwach rotbrauner Körper aus; die nächstfolgenden Fraktionen ließen ein weißes kristallines Produkt ausfallen, das, aus Benzol-Alkohol umkristallisiert, bei 95° schmilzt. Bei weiterer Reduktion mit glühendem Zinkstaub im Wasserstoffstrom erhält man den oben erwähnten roten Körper (Fp. 306°).

γ) Verseifung des von Gräbe und Stind hergestellten Diacetates $C_{30}H_{22}O_4$.



Gräbe und Stind[1]) haben ein Diacetat aus dem Dibiphenylenäthenbromid in nicht guter Ausbeute erhalten und daraus durch Verseifen ein nicht näher charakterisiertes Produkt vom Schmelzpunkt 230° erhalten.

Ich habe diese Versuche wiederholt, d. h. also das Dibromid mit Silberacetat in Benzol gekocht und den Schmelzpunkt des Diacetates zu 270° gefunden. Wird dann dieses Produkt mit wässeriger Barytlauge im Bombenrohr bei 140° verseift und dann das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen, so erhält man aus dem Destillat der der Dampfdestillation unterworfenen wässerigen Suspension in reichlicher Menge

[1]) Gräbe, Ann. 291, pag. 6.

Fluorenon, während aus dem wässerigen Rückstand filzige Nädelchen auskristallisieren. Dieselben können aus Wasser oder Petroläther umkristallisiert werden und erweisen sich zufolge ihres Schmelzpunktes (143°), ihrer Kristallform und ihrer intensiven Blaufärbung mit konzentrierter Schwefelsäure als Fluorenalkohol.

d) Reduktion des Isoanhydrides.

Darstellung des Dihydroanhydrides $C_{30}H_{18}O_3$.

Man reduziert in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub in der beim schwarzen Fulgid angegebenen Weise. Auch die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ist dieselbe. Das resultierende Anhydrid ist aus Benzol umzukristallisieren und schmilzt bei 322°. Die Kristalle sind winzige seidenglänzende Nädelchen; auch sie geben mit konzentrierter Schwefelsäure eine farblose Lösung.

Die bei 150° getrocknete Substanz wird analysiert:

I. 0,1250 g Substanz geben 0,3844 g CO_2 und 0,0507 g H_2O
II. 0,1565 g „ „ 0,4832 g CO_2 „ 0,0604 g H_2O.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{30}H_{18}O_3$:	$C_{30}H_{20}O_3$:	I.	II.
C =	84,50 %	84,10 %	83,90 %	84,20 %
H =	4,22 %	4,71 %	4,55 %	4,30 %.

Wie ersichtlich stimmen die gefundenen Werte besser auf die nur um 2 H-Atome reichere Formel, als auf die um 4 Atome reichere Formel $C_{30}H_{20}O_3$.

Gegen siedendes Wasser und wässerige Alkalien ist das Dihydroanhydrid beständig, doch wird es leicht durch alkolisch-wässerige Natronlauge in ein Natriumsalz übergeführt. Die Säure aus diesem letzteren wurde nicht in reinem Zustand hergestellt; ihr Schmelzpunkt liegt unscharf zwischen 230—240°.

Oxydiert man diese Säure in sodaalkalischer Lösung mit Permanganat, so erhält man das Bisdiphenylenketon. Es wird dabei verfahren, wie bei der Oxydation des schwarzen Fulgids ausführlich angegeben.

e) Verhalten des Isoanhydrides gegen Brom.

Selbst bei tagelanger intensiver Sonnenbestrahlung wird Brom nicht addiert; aus der Chloroformlösung konnten die wohl ausgebildeten bromfreien Kristalle des Isoanhydrides zurückgewonnen werden.

5. Darstellung des 2-2'-Dichlordiphenyls.

Als Ausgangsmaterial dient o-Chloranilin. Das salpetersaure Salz des letzteren wird in salpetersäurehaltigem Wasser suspendiert und unter Kühlung mit Eis mit der berechneten Menge Kaliumnitrits diazotiert; hierauf wird die farblose Lösung mit Jodkalium versetzt. Das wiederholt mit Kalilauge gewaschene Produkt wird im Dampfstrom destilliert, mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und fraktioniert. Die Fraktion 229° bis 230° stellt das reine o-Chlorjodbenzol[1]) dar.

Kupfer wirkt nun auf chlorierte Jodbenzole[2]) derart ein, daß unter ausschließlicher Elimination von Jod die beiden Kerne unter Bildung von symmetrischen chlorierten Diphenylen sich vereinigen.

Erwärmt man demzufolge 20 g o-Chlorjodbenzol mit Kupferpulver im Bombenrohr auf 230° und destilliert das mit Äther vom Kupfer getrennte Öl, so siedet der Hauptanteil bei 270 306°. Diese Fraktion wird nochmals bei 45 mm Druck destilliert und die drei Anteile (140–160°), (160 197°), (197 199°), gesondert aufgefangen. Die Hauptfraktion (197 199°) erstarrt nach kurzer Zeit schon bei Zimmertemperatur, während die bei (160–197°) erst nach Abkühlen mit Eis ein kristallinisches Produkt abscheidet. Beide werden auf porösem Ton von noch anhaftender Flüssigkeit befreit und aus Alkohol

[1]) Körner, Gazetta Chimica Ital. IV, pag. 340.
[2]) Ullmann, Ann. 332, pag. 53.

umkristallisiert. Das auf diese Weise gewonnene 2-2'-Dichlordiphenyl schmilzt bei 61°.

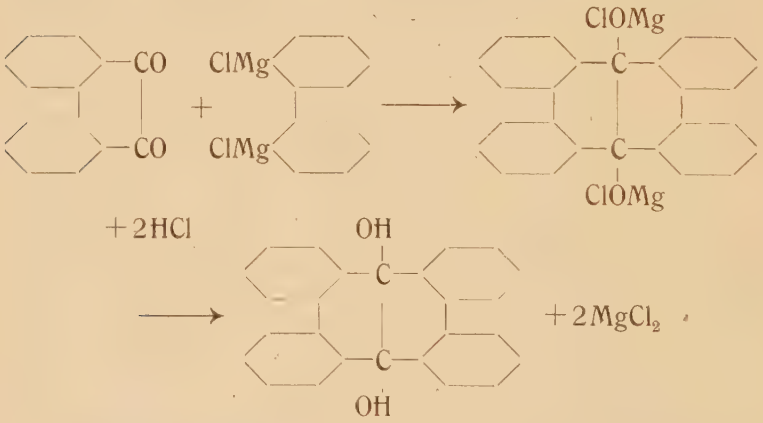
Die Verbrennung wird nach Dennstedt ausgeführt, indem durch vorgelegtes Bleisuperoxyd eine gleichzeitige Halogenbestimmung ermöglicht wird.

0,1473 g Substanz ergaben 0,3473 g CO_2, 0,0460 g H_2O und 0,1876 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{18}Cl_2$:
C = 64,30 %	64,57 %
H = 3,50 %	3,58 %
Cl = 31,49 %	31,84 %.

Versuch einer Kuppelung des 2-2'-Dichlordiphenyls mit Phenanthrenchinon zur Synthese des Bisdiphenylenpinakons.

Mit Hilfe der Grignardschen Reaktion hoffte ich das Bisdiphenylenpinakon nach folgender Gleichung herzustellen:

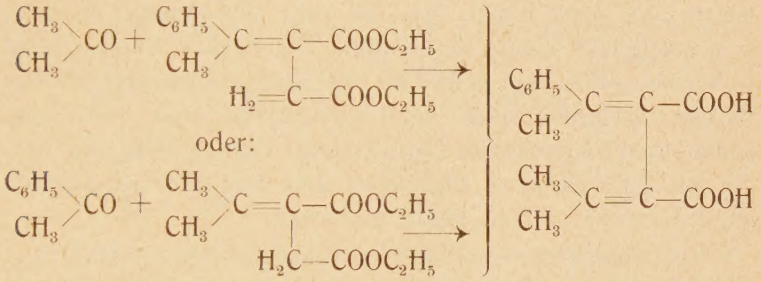


Der Nichtdarstellbarkeit des Diphenylmagnesiumchlorids wegen mißglückte jedoch dieser Versuch. 3,5 g Dichlordiphenyl in absolut ätherischer Lösung reagierten selbst nach tagelangem Kochen nicht mit dem Magnesium (0,77 g).

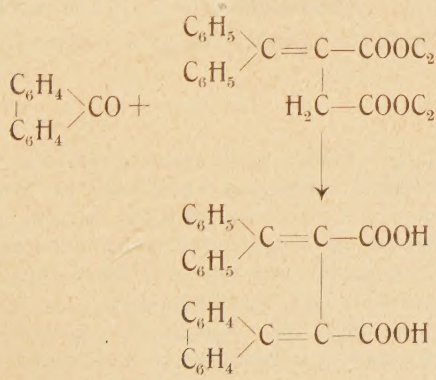
Anhang.

Darstellung der α-Diphenylen-δ,δ-diphenylfulgensäure.

Um zu tetrasubstituierten Fulgensäuren zu gelangen, kondensiert man Ketone mit γ-disubstituierten Itaconsäureestern mit Natriumäthylat. So wird z. B. die α,α,δ-Trimethyl-δ-phenylfulgensäure aus Aceton und Methylphenylitaconsäureester oder umgekehrt aus Acetophenon und Dimethylitaconsäureester gewonnen.



Eine α-Diphenylen-δ,δ-diphenylfulgensäure kann demzufolge nach folgender Gleichung aus Fluorenon und Diphenylitaconsäureester dargestellt werden:



Es wurde zunächst der Versuch gemacht, die Kondensation in alkoholischer Lösung auszuführen. Die erwünschte Reaktion trat jedoch nicht ein; ich erhielt nur das halbseitige Verseifungsprodukt des Esters, die β-Diphenylitaconestersäure.

Bei Einwirkung festen Natriumäthylates auf eine ätherische Lösung des Fluorenons und des Esters wurden nur geringe Mengen der gesuchten Säure gefunden; zur Hauptsache war Diphenylitaconsäure vorhanden. Erst bei Anwendung festen[1]) Äthylates auf ein geschmolzenes Gemenge der beiden Komponenten erhielt ich die α-Diphenylen-δ-δ-diphenylfulgensäure in befriedigender Ausbeute.

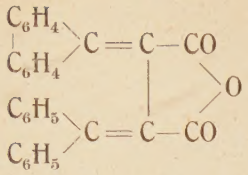
5 g Ester und 2,6 g Fluorenon werden vorsichtig zusammengeschmolzen und unter heftigem Umschütteln zu 2,02 g auf 100° vorgewärmten, staubförmigen Natriumäthylats gegeben. Dann wird noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und wiederholt kräftig geschüttelt. Die Reaktionsmasse wird in Wasser gelöst und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Der Extrakt hinterläßt nach dem Verdampfen etwa 10% unveränderten Fluorenons. Die wässerige Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann von der dadurch abgeschiedenen gelben Säure abfiltriert.

Die Menge der getrockneten Rohsäure beträgt etwa 6 g. Sie wird aus heißem Benzol umkristallisiert. Ein geringer nicht gelöster Teil schmilzt bei 265°; er war zu weiteren Versuchen nicht ausreichend.

Die aus der Lösung auskristallisierende Säure schmilzt bei 201°. Sie wurde direkt anhydrisiert zu dem α-Diphenylen-δ,δ-diphenylfulgid:

---

[1]) Ähnliche Beobachtungen wurden schon früher gemacht, z. B. bei Verwendung von Isobutyraldehyd, Aceton und Acetophenon zur Synthese von Fulgensäuren. Erst nach der zuletzt geschilderten Methode gelang es Leuner (Diss., Leipz., pag. 14), die α-Isopropyl-,δ,δ-dimethylfulgensäure aus Isobutyraldehyd und Teraconsäureester, Lenzner (Privat-Mitteilung) die α,α,δ-δ-Tetramethylfulgensäure aus Teraconsäureester und Aceton, und C. Kohlmann (Diss., Leipz. 1904), die α-Methyl-α-δ-δ-triphenylfulgensäure aus Diphenylitaconsäureester und Acetophenon darzustellen.



Zur Gewinnung dieses Fulgids kocht man die α-Diphenylen-δ-δ-diphenylfulgensäure mit ca. der 50fachen Menge Acethylchlorids. Es scheiden sich hierbei bordeauxrote Flocken aus, die bei 269° schmelzen und auch nach mehrfachem Umkristallisieren aus Chloroform ihren Schmelzpunkt nicht verändern. Aus der von diesen Flocken abfiltrierten Acetylchloridlösung können weitere Mengen derselben Substanz beim Einengen über Natronkalk gewonnen werden.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

I. 0,1532 g Substanz geben 0,4702 g CO_2 und 0,0567 g H_2O
II. 0,1121 g „ „ 0,3446 g CO_2 „ 0,0409 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{18}O_3$:	Gefunden: I.	II.
C = 84,50 %	83,70 %	83,82 %
H = 4,22 %	4,15 %	4,09 %

Weitere Untersuchungen, die sich auf Umlagerung, Oxydation und Reduktion bezogen, konnten der vorgeschrittenen Zeit wegen nicht mehr damit ausgeführt werden.

Lebenslauf.

Ich, Rudolf Hermann Franz Hennicke, geboren am 4. Januar 1881 zu Annaberg, Erzgeb., evang.-luth. Konfession, erhielt meine Vorbildung auf dem Königl. Realgymnasium zu Annaberg, das ich Ostern 1900 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Sodann bezog ich die Universität Leipzig. Ich hörte die Kollegien der Herren: Wislicenus, Hantzsch, Zirkel, Wiener, Credner, Stobbe, Rassow, Weddige, Bodenstein, Luther, Fischer, Ley, Reinisch und nahm teil an den Praktiken der Herren Wislicenus, Hantzsch, Stobbe, Wiener. Dem Verbandsexamen unterzog ich mich im Januar 1903 (anorganischer Teil) und Juni desselben Jahres (organischer Teil). Darauf beauftragte mich Herr Professor Dr. Stobbe über: „Bisdiphenylenfulgide und ihr Verhalten gegen Licht und Wärme“ zu arbeiten, mit welcher Abhandlung ich bis Dezember 1905 beschäftigt gewesen bin.